

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

**Applicant(s)** : Bum-Young MYOUNG et al.  
**Serial No.** : TBA **Examiner** : TBA  
**Filed** : Herewith **Group Art Unit:** TBA  
**For** : BROWN OXIDE PRETREATMENT COMPOSITION FOR CLEANING  
COPPER SURFACE AND IMPROVING ADHESION OF POLYIMIDE  
SURFACE, AND METHOD FOR IMPROVING ADHESION OF  
POLYIMIDE SURFACE BY APPLYING THE SAME TO BROWN OXIDE  
PROCESS

Mail Stop Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

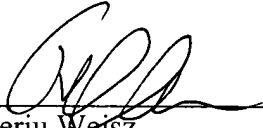
**CLAIM FOR PRIORITY**

Sir:

Pursuant to 35 U.S.C. § 119, Applicants claim the benefit of priority of the earliest filing date of the Korean Patent Application, namely, 2003-62235, filed on September 5, 2003. Certified copy of said priority document along with the English language version of its cover page is enclosed herewith.

Respectfully submitted  
GOTTLIEB, RACKMAN & REISMAN, P.C.

Dated: 01.15.04.

  
\_\_\_\_\_  
Tiberiu Weisz  
Attorney for applicants  
Registration No. 29,876

GOTTLIEB, RACKMAN & REISMAN, P.C.  
270 Madison Avenue  
New York, N.Y. 10016-0601  
Phone: (212) 684-3900  
Facsimile: (212) 684-3999

<Translation>

**THE KOREAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto is  
a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

Application Number: 2003 Patent Application No. 62235

Date of Application: September 5, 2003

Applicant(s): SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.

On this 16th day of September, 2003

**COMMISSIONER**

<Translation>

## APPLICATION FOR PATENT REGISTRATION

Application Number: 2003-62235

Application Date: September 5, 2003

Title of Invention: BROWN OXIDE PRETREATMENT COMPOSITION FOR CLEANING  
COPPER SURFACE AND IMPROVING ADHESION OF POLYIMIDE  
SURFACE, AND METHOD FOR IMPROVING ADHESION OF  
POLYIMIDE SURFACE BY APPLYING THE SAME TO BROWN  
OXIDE PROCESS

Applicant (s): SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.

Attorney Name: LEE & PARK Patent & Law Firm

Inventor(s): 1. Bum-Young MYOUNG  
2. Byoung-Ho RHEE  
3. Yang-Je LEE  
4. Dek-Gin YANG

The above Application for Patent Registration is hereby made pursuant to Articles 42 and 60 of the Korean Patent Law.



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0062235  
Application Number

출원년월일 : 2003년 09월 05일  
Date of Application SEP 05, 2003

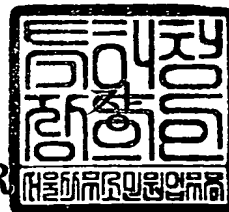
출원인 : 삼성전기주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.



2003 년 09 월 16 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.09.05
【발명의 명칭】	세정력과 폴리에이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물 및 브라운 옥사이드 공정을 통한 폴리에이미드면 접착력 향상 방법
【발명의 영문명칭】	Composition for brown oxide pretreatment having cleaning strength and adhesive strength of polyimide, and process for improving the adhesive strength of polyimide through brown oxide process
【출원인】	
【명칭】	삼성전기주식회사
【출원인코드】	1-1998-001806-4
【대리인】	
【명칭】	청운특허법인
【대리인코드】	9-2002-100001-8
【지정된변리사】	이철 , 이인실, 최재승, 신한철
【포괄위임등록번호】	2002-065077-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	명범영
【성명의 영문표기】	MYOUNG, Bum Young
【주민등록번호】	690821-1009314
【우편번호】	158-070
【주소】	서울특별시 양천구 신정동 목동아파트 1331-303
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이병호
【성명의 영문표기】	RHEE, Byoung Ho
【주민등록번호】	561230-1074416
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 진목리 267번지 6호 (5/1)
【국적】	KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 이양재  
**【성명의 영문표기】** LEE, Yang Je  
**【주민등록번호】** 701003-1664311  
**【우편번호】** 361-301  
**【주소】** 충청북도 청주시 흥덕구 봉명1동 201-5  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 양덕진  
**【성명의 영문표기】** YANG, Dek Gin  
**【주민등록번호】** 650318-1379813  
**【우편번호】** 363-852  
**【주소】** 충청북도 청원군 가덕면 행정리 34-5  
**【국적】** KR

**【심사청구】**

청구

**【취지】**

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
 청운특허법인 (인)

**【수수료】**

<b>【기본출원료】</b>	20 면	29,000 원
<b>【가산출원료】</b>	6 면	6,000 원
<b>【우선권주장료】</b>	0 건	0 원
<b>【심사청구료】</b>	15 항	589,000 원
<b>【합계】</b>	624,000 원	

**【첨부서류】**

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

**【요약서】****【요약】**

세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물 및 브라운 옥사이드 공정을 통한 폴리이미드면의 접착력 향상 방법이 개시된다. 본 발명에 따른 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물은 아민류 5 내지 15 g/L; 하이드록사이드 화합물 190 내지 210 g/L; 세정 보조제 3 내지 6 g/L, 소포제 0.1 내지 5 g/L 및 침전물 방지제 1 내지 10 g/L 중 적어도 하나를 함유하는 첨가제; 및 밸런스 성분으로서의 물;을 포함한다. 상기 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물은 브라운 옥사이드 처리 공정내의 전처리 공정에 사용되어서 구리면을 세정시킬 뿐만 아니라 폴리이미드면의 접착력을 향상시킨다. 또한, 상기 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 이용한 폴리이미드면 접착력 향상 방법은, 브라운 옥사이드 공정의 전처리공정에 상기 조성물을 적용함으로써 폴리이미드와 프리프레그와의 계면 접착력 향상을 위한 별도의 공정을 불필요하게 하여 연성인쇄회로기판의 제조 공정을 단순화시키고, 이로 인하여 연성인쇄회로기판의 제조 공정에 투입되는 인력 및 불량률의 감소를 이끌어 낸다.

**【색인어】**

연성인쇄회로기판, 폴리이미드, 계면 접착력, 브라운 옥사이드, 세정작용

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물 및 브라운 옥사이드 공정을 통한 폴리이미드면 접착력 향상 방법{Composition for brown oxide pretreatment having cleaning strength and adhesive strength of polyimide, and process for improving the adhesive strength of polyimide through brown oxide process}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물 및 브라운 옥사이드 공정을 통한 폴리이미드면의 접착력 향상 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 아민류; 하이드록사이드 화합물; 세정 보조제, 소포제 및 침전물 방지제 중 적어도 하나를 함유하는 첨가제; 및 물;을 포함하는 조성물로서 상기 아민류와 하이드록사이드 화합물의 작용으로 구리면의 세정작용 뿐만 아니라 폴리이미드면의 접착력을 향상시키는 조성물, 및 상기 조성물을 브라운 옥사이드 공정의 전처리제로서 사용함으로써 브라운 옥사이드 공정을 통하여 폴리이미드면의 접착력을 향상시키는 방법에 관한 것이다.

<2> 연성인쇄회로기판(Flexible Printed Circuit Board)등의 기판을 제조하기 위해서, 에폭시수지가 함침된 프리프레그(PPG)를 사용하여 단면 또는 양면의 폴리이미드 구리적층판 필름(Flexible Circuit Clad Laminate; FCCL)을 적층 또는 접합하는 방법을 채용하



고 있으며, 이때 층간의 강한 계면 접착력은 제품에 있어서 가장 중요한 요건으로 간주되고 있다.

<3> 현재, 구리와 프리프레그간의 계면 접착력은 구리면에 브라운 옥사이드 처리를 하는 등 이를 개선하고자 하는 다수의 공정이 행하여지고 있으나, 폴리이미드와 프리프레그간의 계면 접착력에 관해서는 별도의 공정 없이 적층판을 제조하고 있어 폴리이미드와 프리프레그간의 계면 접착력 증진에 개선 조치가 필요한 실정이다.

<4> 폴리이미드는 강직한 분자구조상의 특징으로 인하여 고내열성, 기계적 강도, 전기적 특성 등이 우수하지만, 에폭시 수지와 낮은 계면 접착력으로 인하여 계면에서의 들뜸(delamination)이 크게 문제되고 있으며, 이는 제품의 불량률을 높이고 신뢰성을 떨어뜨리는 원인으로 인식된다. 특히, 솔더링 테스트(soldering test)나 핫 오일 테스트(hot oil test) 등 열충격 테스트 후에 크게 떨어지는 계면 접착력은 제품개발에 있어서 넘어야 할 난제로 생각되어지고 있으며, 현재 다수의 관련 연구가 추진되고 있는 실정이다.

<5> 전자소재산업에 있어서, 폴리이미드 필름의 수요가 급증함에 따라 많은 연구들이 행하여지고 있는데, 이는 크게 공정상의 특징에 따라, 드라이 에칭(dry etching) 공정, 웨트 에칭(wet etching) 공정, 및 커플링제(coupling agent)를 이용한 공정으로 나누어진다.

<6> 드라이 에칭 공정은, 청정(clean) 특성을 가지는 반면 고가의 설비비와 낮은

생산성을 가지는 플라즈마(plasma)( $O_2$ , Ar,  $NH_3$ ), DBD(dielectric barrier discharge), IAR(ion assisted reaction) 등으로 세분화된다. 웨트 에칭 공정은 비교적 생산공정이 저렴하고 높은 생산성을 가진다. 커플링제를 이용한 공정에서는 APTMS(aminopropyltrimethoxysilane)와 같은 커플링제를 통하여 접착력을 향상시킨다.

<7> 드라이 에칭 공정은 청정 특성으로 인하여 최근 크게 관심을 받고 있는 공정으로서, 감압 혹은 상압하에서 높은 에너지장속으로 폴리이미드 필름을 통과시켜 폴리이미드 표면의 취약 계면(weak boundary layer)을 제거하고, 반응성 관능기를 생성시키며, 이를 통하여 폴리이미드와 프리프레그와의 계면 접착력을 높이는 공정이다. 그러나, 상기에서 언급한 바와 같이, 고가의 장치 설비비와 함께 표면처리 후 반응성 관능기 보호를 위해 제한된 보관 조건에서 제품을 처리하여야 하는 문제점을 가지는 것으로 알려지고 있다.

<8> 반면, 웨트 에칭 공정은 KOH(potassium hydroxide), NaOH(sodium hydroxide) 등의 알칼리 수용액 처리 또는 TETA(triethylenetetraamine), PEHA(pentaethylenhexamine)와 같은 아민(amine) 처리를 통하여 폴리이미드 표면을 친수함과 동시에 반응성 관능기를 도입하여 접착력을 개선시키려는 공정으로서, 과거부터 실험실적인 많은 연구가 이루어지고 있었으나, 이를 연성인쇄회로기판의 제조공정에 도입하고자 하는 노력은 공정 추가에 따른 공정 복잡화, 수분 혼입, 신뢰성 등의 문제로 현재까지 전무한 것으로 알려지고 있다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

- <9> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은, 구리면에 대한 세정력은 물론 폴리이미드면의 접착력을 향상시킬 수 있는 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 제공하는 것이다.
- <10> 본 발명의 다른 목적은, 세정력과 폴리이미드면의 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 브라운 옥사이드 공정의 전처리 공정에 도입함으로써, 구리면을 세정하는 공정과 폴리이미드면의 접착력을 향상시키는 공정을 동시에 수행하여 제품의 신뢰성 향상 뿐만 아니라, 연성인쇄회로기판의 제조 공정을 단순화시켜서 연성인쇄회로기판의 제조 인력 및 그 불량률을 감소시킬 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

**【발명의 구성 및 작용】**

- <11> 본 명세서 내에서 정의되는 브라운 옥사이드 공정은 화성 피막 형성 공정뿐만 아니라 화성 피막을 형성하기 전의 전처리 공정 및 예비-침적 공정, 화성 피막 형성 후의 수세 및 건조 공정 등을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- <12> 본 발명에 따른 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물은, 인쇄회로기판의 산화막 제거, 기름때 제거, 지문자국 제거 및 폴리이미드 표면 개질에 의한 폴리이미드와 프리프레그와의 계면 접착력 개선에 사용되는 아민류와 하이드록사이드 화합물을 주성분으로 하는 조성물로서, 특히, 연성인쇄회로기판(FPCB)과 다층인쇄회로기판(MLB)의 제조과정에서 내층 회로의 브라운 옥사이드 공정에 사용되어져서 구리면에 대한 세정작용과 함께 폴리이미드면의 우수한 접착강도를 이끌어 낼 수 있는 조성물이다.

- <13> 종래 기술에 따른 브라운 옥사이드 전처리제 약품으로 연성인쇄회로기판을 처리하는 경우, 구리면에 대한 세정 효과만이 있을 뿐 폴리이미드 표면의 개질 효과가 없다. 그러나, 본 발명에 따른 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물로 연성인쇄회로기판을 처리하는 경우, 구리면에 대한 세정효과 뿐만 아니라 폴리이미드의 표면 개질을 통한 접착력 향상 효과를 얻을 수 있다.
- <14> 발명에 따른 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물이 폴리이미드 표면 개질에 적용되는 과정은 조성물 중 아민류와 하이드록사이드 화합물에 의하여 폴리이미드 고리가 풀리면서 선형분자구조를 이루게 되어 B단계 접착 시트와 고온, 고압의 조건에서 이차적인 화학결합을 이루게 되고, 이를 통하여 폴리이미드 필름의 밀착력 확보가 가능하게 된다.
- <15> 본 발명에 따른 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물은 아민류 5 내지 15 g/L; 하이드록사이드 화합물 190 내지 210 g/L; 세정 보조제 3 내지 6 g/L, 소포제 0.1 내지 5 g/L 및 침전물 방지제 1 내지 10 g/L 중 적어도 하나를 함유하는 첨가제; 및 밸런스 성분으로서의 물;을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <16> 본 발명에 따른 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물 중 아민류는 전체 조성물에 대하여 5 내지 15 g/L를 사용한다. 아민류의 함량이 상기 범위에서 너무 낮아지면 작용이 미미하며, 상기 범위를 너무 초과하면 오히려 밀착력 저하의 가능성이 제기된다.
- <17> 상기 아민류는 하이드록시 아민류(hydroxy amine)로서, 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA), 디에탄올아민(diethanolamine, DEA), 트리에탄올아민(triethanolamine, TEA), 2-아미노에탄올(2-aminoethanol), N,N-비스-2-하드록시프로필

에탄올아민(N,N-bis-2-hydroxypropylethanolamine), N-올레일에탄올아민(N-oleoylethanolamine) 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

<18> 본 발명에 따른 브라운 옥사이드 전처리제 조성물에 대하여 하이드록사이드 화합물이 차지하는 함량은 190 내지 210 g/L이다. 하이드록사이드 화합물의 함량이 상기 범위보다 너무 낮아지면 폴리이미드 고리폴림 반응이 미비하게 일어나고, 상기 범위에서 너무 초과되면 밀착력 저하의 원인이 된다.

<19> 바람직하게는, 하이드록사이드 화합물은 NaOH(sodium hydroxide), KOH(potassium hydroxide), BaOH(barium hydroxide)를 포함하는 메탈하이드록사이드(metalhydroxide)와 암모늄하이드록사이드(ammoniumhydroxide), 테트라메틸암모늄하이드록사이드(tetramethylammoniumhydroxide), 테트라에틸암모늄하이드록사이드(tetraethylammoniumhydroxide), 테트라프로필암모늄하이드록사이드(tetrapropylammoniumhydroxide) 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

<20> 본 발명에 따른 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물은 상기 화합물들 외에, 반응성 및 신뢰성을 증대시키기 위해 다음의 첨가제들을 최소 일종 이상 포함한다.

<21> 첨가제로는 소수성 물질의 물에 대한 용해도와 표면장력을 증가시키는 세정 보조제, 스프레이상의 거품을 감소시켜주는 소포제, 및 물에 대한 용해도가 낮은 물질의 용해도를 증가시켜 주기 위한 침전물 방지제 등이 있다.

- <22> 세정 보조제는 글루콘산 소다, 폴리글리콜(polyglycol), 에톡시지방산알콜(ethoxylated fattyalcohol), 폴리에톡시모노알카놀아미드(polyethoxylated monoalkanolamide) 및 에톡시프로폭시글리콜(E0/PO block copolymer)과 같은 비이온 계면활성제 중 하나 또는 그 이상의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- <23> 상기 세정 보조제는 전체 조성물에 대하여 3 내지 6 g/L 범위로 사용한다. 세정 보조제의 함량이 상기 범위보다 너무 낮아지면 세정작용이 미비하고, 상기 범위를 너무 초과하면 많은 거품으로 인한 작업성을 떨어뜨린다.
- <24> 소포제는 바람직하게는 알킬포스페이트(alkylphosphate), 지방산 설페이트염(fatty acid sulphate)과 같은 음이온 계면활성제 중 하나 또는 그 이상의 화합물을 사용한다.
- <25> 상기 소포제는 전체 조성물에 대하여 0.1 내지 5 g/L 범위로 사용하는데, 소포제의 함량을 상기 범위보다 너무 적게 사용할 경우 거품발생 억제 능력이 미비하고, 상기 범위보다 너무 많이 사용할 경우 수세성 저하의 원인이 된다.
- <26> 침전물 방지제는 N-메틸-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈, 2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸 아세트아미드, 테트라하이드로 퓨란, 아세토 니트릴, 디옥산, 알콜 및 이의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 극성용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- <27> 상기 침전물 방지제는 전체 조성물에 1 내지 10 g/L 의 범위로 사용한다. 침전물 방지제의 함량이 상기 범위보다 너무 적어지면 소수성 물질의 용해도에 영향을 주지 못하고, 상기 범위보다 너무 많이 사용하면 제조원가 상승의 요인이 된다.

- <28> 본 발명에 따른 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물에는 밸런스 성분으로서의 물이 함유되어 수용액 상태를 나타낸다.
- <29> 또한, 본 발명에 따른 브라운 옥사이드 공정을 통한 폴리이미드면의 접착력 향상 방법은, a) 브라운 옥사이드 전처리제 조성물로 인쇄회로기판을 처리하는 단계; b) 인쇄회로기판을 수세하는 단계; c) 인쇄회로기판을 예비-침적(Pre-Dip)하는 단계; d) 인쇄회로기판을 화성 피막 처리하는 단계; e) 인쇄회로기판을 수세하는 단계; 및 f) 인쇄회로기판을 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <30> 본 발명에 따른 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 종래 다층인쇄회로기판(MLB)과 연성인쇄회로기판의 브라운 옥사이드 공정에 적용함으로써, 연성인쇄회로기판의 폴리이미드면에 대한 접착력 확보 뿐만 아니라 구리면에 대한 세정효과를 도모할 수 있어 화성 피막 공정에서는 구리면에 균일한 화성 피막형성이 가능하게 된다.
- <31> 구리면을 세정하고 폴리이미드 표면을 개질시키기 위하여 상기 브라운 옥사이드 전처리제 조성물로 인쇄회로기판을 처리하는 단계는 약 30 내지 90 °C, 바람직하게는 40 내지 70 °C의 온도에서 10초 내지 10분, 바람직하게는 10초 내지 6분간, 상기 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 인쇄회로기판에 분무하거나 또는 상기 브라운 옥사이드 전처리제 조성물에 인쇄회로기판을 침지시킴으로써 수행된다.
- <32> 상기 처리 시간이 상기 범위 보다 너무 짧은 경우 폴리이미드의 표면개질의 정도를 미비하게 하고, 상기 범위보다 너무 긴 시간 동안의 처리는 폴리이미드 필름을 과도하게 개질시켜 취약 계면을 형성시키고, 이로 인해 폴리이미드와 프리프레그와의 계면 접착력이 낮아질 수 있다.

- <33>       상기 브라운 옥사이드 전처리제 조성물로 인쇄회로기판을 처리하는 단계 a)에서 사용되는 조성물은 상기에서 이미 언급된 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물과 동일한 조성물이므로, 이에 대한 설명은 생략하기로 한다.
- <34>       인쇄회로기판에 대한 상기 브라운 옥사이드 전처리제 조성물의 처리가 완료되면 수세 단계를 거친 후 예비-침적 단계가 수행된다.
- <35> 예비-침적공정은 화성 피막 처리 전에, 화성 피막 조성물과 유사한 성분으로 조성되되 화성 피막 조성물보다 묽은 예비-침적 조성물에 인쇄회로기판을 예비-침적시킴으로써, 구리 표면을 화성 피막 공정에 적합하도록 활성화시켜 코팅 초기반응을 앞당기고, 균일한 피막이 형성될 수 있는 조건을 갖추게 한다. 예비-침적공정은 세정, 컨디셔닝, 촉매 및 활성화 등의 기능을 한다.
- <36>       예비-침적 공정시 사용되는 예비-침적 조성물은 미국 특허 제6,475,299호 및 한국 특허 제328254호에 기재된 조성물과 실질적으로 동일한 것으로, 아미노 에탄올, 유기용매, 유기산, 질소산화물, 규소산화물 및 반응촉진제 등으로 구성된 조성물이다.
- <37>       예비-침적은 약 10 내지 60 ℃의 온도에서, 10초 내지 10분 동안 수행된다. 예비-침적은 상기에서 언급된 것처럼 구리표면을 활성화시켜 코팅초기반응을 앞당길 수 있도록 하는 공정이므로, 예비-침적 단계를 거치지 않는 경우에는 단지, 화성 피막 형성시 그 반응속도가 지연될 뿐이다.
- <38> 예비-침적 후, 인쇄회로기판을 임의로 수세할 수 있으며, 수세 단계를 거치는 것이 바람직하다.



- <39> 예비-침적 단계 또는 예비-침적 단계 후의 수세 단계가 완료되면, 화성 피막 형성 단계가 수행된다. 상기 화성 피막 형성 단계는 약 10 내지 60 ℃, 바람직하게는 30 내지 50 ℃의 온도에서 1 내지 10분간, 바람직하게는 1 내지 5분간, 화성 피막 조성물을 인쇄회로기판에 분무하거나 혹은 사익 화성 피막 조성물에 인쇄회로기판을 침지시킴으로써 수행된다. 상기 처리 온도가 상기 범위보다 너무 낮아지면 화성 피막의 밀착력이 낮아지게 되고, 상기 범위보다 너무 높아지면 구리면의 접착강도가 저하된다.
- <40> 상기 화성 피막 형성 단계에서 사용되는 화성 피막 조성물은 미국 특허 제 6,475,299호 및 한국 특허 제328254호에 기재된 조성물과 실질적으로 동일하다.
- <41> 상기 화성 피막 조성물로 인쇄회로기판에 화성 피막을 형성시킨 후, 인쇄회로기판을 수세하고 건조함으로써 인쇄회로기판의 브라운 옥사이드 공정은 완료된다.
- <42> 상기 수세는 3단 수세로 이루어지고, 그 중 1단은 핫-린스(hot-rinse)로 이루어진다.
- <43> 상기 건조는, 기판에 수분 또는 공기가 남아서 기판형성 후 라미네이트 공극 등이 기판을 팽창시키는 결함으로 작용되지 않도록, 약 100 ℃ 온도에서 약 30분간 충분히 수행된다.
- <44> 상기 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 상기 브라운 옥사이드 공정에 이용한 폴리이미드면의 접착력 향상 방법은, 구리면을 세정시켜 구리면에 화성 피막의 형성을 양호하게 하고, 폴리이미드면의 접착력을 향상시켜서 프리프레그와의 접착 신뢰성을 한층 높일 수 있게 된다.

<45> 이하, 하기 실시예를 통해 본 발명을 좀더 구체적으로 설명하지만 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

<46> 실시예 1

<47> 하기 표 1에 따른 브라운 옥사이드 전처리제 조성액을 준비한 후, 상기 조성액으로 연성구리 및 라미네이트 코어 시편을 65 °C 에서 1 분간 세정하고, 예비-침적 조성액으로 예비-침적 처리를 수행하였다. 상기 전처리 및 예비-침적 처리를 한 연성구리 및 라미네이트 코어 시편을 하기 표 2에 따른 화성 피막 조성액에 2분간 침지하여 화성 피막 (Conversion Coating) 처리를 하였다. 이 때, 화성 피막 조성액은 약 0.1 m/sec의 속도로 교반하였다. 상기 화성 피막 처리 후, 연성구리 및 라미네이트 코어 시편은 100 °C 에서 30분간 건조되고 다음과 같은 조건으로 적층되었다.

<48> <적층조건>

<49> 1080 B단계 접착 시이트 2 장(다작용성 에폭시 수지 140 °C Tg)

<50> 압력 180 PSI

<51> 온도 175 °C

<52> 시간 60 분

<53> 실시예 2

<54> 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 이용한 전처리 시간이 3분인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

## &lt;55&gt; 실시예 3

<56> 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 이용한 전처리 시간이 5분인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

## &lt;57&gt; 실시예 4

<58> 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 이용한 전처리 온도가 45 ℃인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

## &lt;59&gt; 실시예 5

<60> 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 이용한 전처리 시간이 3분 인것을 제외하고는 실시예 4과 동일하다.

## &lt;61&gt; 실시예 6

<62> 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 이용한 전처리 시간이 5 분인 것을 제외하고는 실시예 4과 동일하다.

## &lt;63&gt; 실시예 7

<64> 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 이용한 전처리 온도가 80 ℃인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

<65>      **실시예 8**

<66>      브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 이용한 전처리 시간이 3분 인것을 제외하고는 실시예 7과 동일하다.

<67>      **실시예 9**

<68>      브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 이용한 전처리 시간이 5 분인 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하다.

<69>      **비교예**

<70>      브라운 옥사이드 전처리제로서 종래 기술에 따른 알카리 크리너(상표명 HD-250)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

<71>      **【표 1】**

브라운 옥사이드 전처리제 액조성

성분	조성율
모노에탄올아민	10 g/l
트리에탄올아민	5 g/l
테트라메틸암모늄하이드록사이드	200 g/l
글루콘산 소다	4 g/l
물	잔여량

## &lt;72&gt; 【표 2】

화성 피막 액조성

성분	조성율
황산(98%)	92 g/l
인산(70%)	14 g/l
구연산	18 g/l
과산화수소(35%)	45 g/l
2-이미다졸리디논	60 g/l
1H 벤조트리아졸	50 g/l
소듐실리케이트	5 g/l
피로갈롤	15 g/l
2-피롤리돈	0.05 g/l
DPTA-5Na	2 g/l
물	잔여량

## &lt;73&gt; 【표 3】

알카리 크리너 액조성(상표명 HD-250)

성분	조성율
모노에탄올아민	10 g/l
트리에탄올아민	5 g/l
N-메틸-2-피롤리돈	0.04 g/l
구연산 소다	3 g/l
물	잔여량

## &lt;74&gt; 【표 4】

처리결과

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
구리면 외관		어두운 갈색	어두운 갈색	어두운 갈색	어두운 갈색
폴리이미드면 외관		색농도 증가	색농도 증가	색농도 증가	색농도 증가
구리면 접착강도		0.68kgf/cm <sup>2</sup>	0.62kgf/cm <sup>2</sup>	0.58kgf/cm <sup>2</sup>	0.64kgf/cm <sup>2</sup>
폴리이미드면 접착강도		>1.25kgf/cm <sup>2</sup>	>1.25kgf/cm <sup>2</sup>	>1.25kgf/cm <sup>2</sup>	>1.25kgf/cm <sup>2</sup>
열충격 구리면	라미네이트 들뜸	없음	없음	없음	없음
	라미네이트 손상	없음	없음	없음	없음
열충격 폴리이미드면	라미네이트 들 뜸	없음	없음	없음	없음
	라미네이트 손상	없음	없음	없음	없음

<75>

		실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
구리면 외관		어두운 갈색	어두운 갈색	어두운 갈색	어두운 갈색
폴리이미드면 외관		색농도 증가	색농도 증가	색농도 증가	색농도 증가
구리면 접착강도		0.59kgf/cm <sup>2</sup>	0.56kgf/cm <sup>2</sup>	0.65kgf/cm <sup>2</sup>	0.59kgf/cm <sup>2</sup>
폴리이미드면 접착강도		>1.25kgf/cm <sup>2</sup>	>1.25kgf/cm <sup>2</sup>	>1.25kgf/cm <sup>2</sup>	>1.25kgf/cm <sup>2</sup>
열충격 구리면	라미네이트 들뜸	없음	없음	없음	없음
	라미네이트 손상	없음	없음	없음	없음
열충격 폴리이미드면	라미네이트 들뜸	없음	없음	없음	없음
	라미네이트 손상	없음	없음	없음	없음

<76>

		실시예 9	비교예
구리면 외관		어두운 갈색	어두운 갈색
폴리이미드면 외관		색농도 증가	변화없음
구리면 접착강도		0.57kgf/cm <sup>2</sup>	0.69kgf/cm <sup>2</sup>
폴리이미드면 접착강도		>1.25kgf/cm <sup>2</sup>	0.32kgf/cm <sup>2</sup>
열충격 구리면	라미네이트 들뜸	없음	없음
	라미네이트 손상	없음	없음
열충격 폴리이미드면	라미네이트 들뜸	없음	있음
	라미네이트 손상	없음	있음

<77> \* 접착강도(peel strength) : 폭 1cm 시편을 인장강도 측정기에 고정시킨 후

<78> 90°로 50mm/min 속도로 측정

<79> \* 열충격(Solder Shock) : 260 ℃, 20 초 1 cycle, 침적

<80> 288 ℃, 10 초 1 cycle, 표면 접촉

<81> \* 폴리이미드면 접착강도 1.25kgf/cm는 원자재 박리(폴리이미드/구리간 박리) 강도를 나타냄.

<82> 상기 실시예 1 내지 9, 및 비교예의 결과를 살펴보면 다음과 같다.

<83> 먼저, 폴리이미드면의 접착 강도를 살펴보면, 본 발명에 따른 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 이용한 실시예 1 내지 9의 경우, 폴리이미드면의 접착강도는  $1.25\text{kgf/cm}^2$ 를 초과하는 것으로 측정되었다. 폴리이미드와 프리프레그간의 계면 접착력 측정시, 일반적으로 접착강도  $1.25\text{kgf/cm}^2$ 에서 FCCL 원자재(폴리이미드/구리간 박리)의 박리현상이 나타나는 것을 감안했을 때, 폴리이미드와 프리프레그와의 계면접착강도가  $1.25\text{kgf/cm}^2$ 를 초과하는 실시예 1 내지 9의 결과는 바람직하다.

<84> 상기 실시예 1 내지 9의 폴리이미드면 접착강도를,  $0.32\text{kgf/cm}^2$ 의 폴리이미드면 접착강도를 나타내는 비교예와 비교해보면, 본 발명에 따른 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 이용한 경우가 종래 기술에 따른 전처리제인 상표명 HD-250 을 이용한 경우보다 약 4배 정도 강한 폴리이미드면 접착력을 얻게 되는 이점이 확인된다.

<85> 다음, 구리면의 접착강도를 살펴보면, 1 분의 전처리 시간과  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 전처리 온도를 동일하게 적용한 실시예 1과 비교예는 각각  $0.68\text{ kgf/cm}^2$  및  $0.69\text{kgf/cm}^2$ 로 거의 동일한 접착강도를 나타내고 있으나, 실시예 1과 비교예에 비하여 전처리시간을 길게 하고 전처리 반응 온도를 낮춘 실시예 5 및 6, 그리고, 실시예 1과 비교예에 비하여 전처리 시간을 길게 하고 전처리 반응 온도를 높인 실시예 8 및 9의 경우는 구리면의 접착강도가 실시예 1과 비교예에 비해 다소 감소되었다는 것을 확인할 수 있다.

<86> 상기의 결과로부터 판단컨대, 본 발명에 따른 브라운 옥사이드 전처리제 조성물이 종래 기술에 따른 전처리제 조성물 보다 폴리이미드의 계면처리에 있어서 탁월한 효과를 나타내어 폴리이미드와 프리프레그간과의 접착강도를 증가시킬 뿐만 아니라, 구리면을 세정함에 있어서도 전처리 시간을 1분으로 하고, 전처리 온도를  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 한 경우에는 화

성 피막의 형성에 따른 구리면의 접착력이 종래의 기술에 따른 구리면의 접착력과 거의 동일한 결과를 이끌어 낸다는 것을 알 수 있다.

<87>        한편, 열충격 실험의 경우, 실시예 1 내지 9 에서는 열충격 구리면과 열충격 폴리이미드면 모두 라미네이트 들뜸 및 라미네이트 손상이 나타나지 않았다. 그러나, 비교예의 경우 열충격 구리면은 라미네이트 들뜸 및 라미네이트 손상을 나타내지 않았으나, 열충격 폴리이미드면은 라미네이트 들뜸 및 라미네이트 손상을 나타내었다.

<88>        즉, 본 발명에 따른 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 사용하게 되면, 폴리이미드면이 개질되어 폴리이미드면과 프리프레그와의 접착력을 향상시킬 뿐만 아니라, 열충격에서도 라미네이트 들뜸 및 라미네이트 손상을 발생시키지 않는 효과가 달성된다.

<89>        상기의 실시예 1 내지 9와 비교예의 결과를 종합해보면, 폴리이미드면과 구리면 모두 우수한 접착강도를 얻기 위해서는 연성구리 및 라미네이트 코어 시편에 대한 브라운 옥사이드 전처리제의 처리 온도는 65 ℃, 처리 시간은 1분인 것이 바람직하다.

#### 【발명의 효과】

<90>        전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 브라운 옥사이드 전처리제 조성물은 구리면에 대한 세정작용뿐만 아니라 폴리이미드면의 접착강도를 증가시킬 수 있는 효과를 도모할 수 있다.

<91>        또한, 상기 브라운 옥사이드 전처리제 조성물을 브라운 옥사이드 공정의 전처리 공정에서 사용함으로써, 상기 전처리 공정을 인쇄회로기판에 대한 세정 공정 뿐만 아니라 폴리이미드면 접착력을 향상시키기 위한 표면처리 공정으로 기능케 하



여서, 단면 또는 양면(flexible) 적층판의 적층시 구리 및 폴리이미드의 우수한 밀착성과 높은 신뢰성을 제공하고, 인쇄회로기판의 복잡한 제조 공정을 단순화시켜 인력 및 불량률을 감소시키는 효과를 도모할 수 있다.

<92>       이상에서는 본 발명의 특정의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특정의 실시예에 한정되지 아니하며, 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변형은 청구 범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

아민류 5 내지 15 g/L;

하이드록사이드 화합물 190 내지 210 g/L;

세정 보조제 3 내지 6 g/L, 소포제 0.1 내지 5 g/L 및 침전물 방지제 1 내지 10 g/L 중 적어도 하나를 함유하는 첨가제; 및

밸런스 성분으로서의 물;을 포함하는 것을 특징으로 하는 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물.

**【청구항 2】**

제 1항에 있어서,

상기 아민류는 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA), 디에탄올아민(diethanolamine, DEA), 트리에탄올아민(triethanolamine, TEA), 2-아미노에탄올(2-aminoethanol), N,N-비스-2-하이드록시프로필에탄올아민(N,N-bis-2-hydroxypropylethanolamine), N-올레일에탄올아민(N-oleoylethanolamine) 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물.

**【청구항 3】**

제 1항에 있어서,

하이드록사이드 화합물은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화바륨(BaOH), 암모늄하이드록사이드, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드

드록사이드, 테트라프로필암모늄하이드록사이드 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 세정력과 폴리에미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물.

**【청구항 4】**

제 1항에 있어서,

상기 세정 보조제는 글루콘산 소다, 폴리글리콜(polyglycol), 에톡시지방산 알콜(ethoxylated fattyalcohol), 폴리에톡시모노알카놀아미드(polyethoxylated monoalkanolamide), 에톡시프로폭시글리콜(EO/PO block copolymer) 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 세정력과 폴리에미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물.

**【청구항 5】**

제 1항에 있어서,

상기 소포제는 알킬포스페이트(alkylphosphate) 또는 지방산 설페이트(fatty acid sulphate)인 것을 특징으로 하는 세정력과 폴리에미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물.

**【청구항 6】**

제 1항에 있어서,

상기 침전물 방지제는 N-메틸-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈, 2-피롤리돈, 디메틸 포름아미드, 디메틸 아세트아미드, 테트라하이드로 퓨란, 아세토 니트릴, 디옥산



, 알콜 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 세정력과 폴리이미드면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물.

**【청구항 7】**

a) 세정력과 폴리이미드 계면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물로 인쇄회로기판을 처리하는 단계;

b) 인쇄회로기판을 수세하는 단계;

c) 인쇄회로기판을 예비-침적(Pre-Dip)하는 단계;

d) 인쇄회로기판을 화성 피막 처리하는 단계;

e) 인쇄회로기판을 수세하는 단계; 및

f) 인쇄회로기판을 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 브라운 옥사이드 공정을 통한 폴리이미드면의 접착력 향상 방법.

**【청구항 8】**

제 7항에 있어서,

상기 예비-침적 단계 후에 수세 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 브라운 옥사이드 공정을 통한 폴리이미드면의 접착력 향상 방법.

**【청구항 9】**

제 7항에 있어서,

상기 세정력과 폴리이미드 계면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물의 인쇄회로기판에 대한 처리는 30 내지 90 °C에서 10초 내지 10분간 수행되는 것을 특징으로 하는 브라운 옥사이드 공정을 통한 폴리이미드면의 접착력 향상 방법.

**【청구항 10】**

제 7항에 있어서,

상기 a) 단계에서 사용되는 상기 세정력과 폴리아미드 계면 접착력을 지닌 브라운 옥사이드 전처리제 조성물은,

아민류 5 내지 15 g/L;

하이드록사이드 화합물 190 내지 210 g/L;

세정 보조제 3 내지 6 g/L, 소포제 0.1 내지 5 g/L 및 침전물 방지제 1 내지 10 g/L 중 적어도 하나를 함유하는 첨가제; 및

밸런스 성분으로서의 물;을 포함하는 것을 특징으로 하는 브라운 옥사이드 공정을 통한 폴리아미드면의 접착력 향상 방법.

**【청구항 11】**

제 10항에 있어서,

아민류는 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA), 디에탄올아민(diethanolamine, DEA), 트리에탄올아민(triethanolamine, TEA), 2-아미노에탄올(2-aminoethanol), N,N-비스-2-하이드록시프로필에탄올아민 (N,N-bis-2-hydroxypropylethanolamine), N-올레일에탄올아민 (N-oleoylethanolamine) 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 브라운 옥사이드 공정을 통한 폴리아미드면의 접착력 향상 방법.

**【청구항 12】**

제 10항에 있어서,



하이드록사이드 화합물은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화바륨(BaOH), 암모늄하이드록사이드, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 테트라프로필암모늄하이드록사이드 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 브라운 옥사이드 공정을 통한 폴리이미드면의 접착력 향상 방법.

**【청구항 13】**

제 10항에 있어서,

상기 세정 보조제는 글루콘산 소다, 폴리글리콜(polyglycol), 에톡시지방산알콜(ethoxylated fattyalcohol), 폴리에톡시모노알카놀아미드(polyethoxylated monoalkanolamide), 에톡시프로폭시글리콜(EO/PO block copolymer) 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 브라운 옥사이드 공정을 통한 폴리이미드면의 접착력 향상 방법.

**【청구항 14】**

제 10항에 있어서,

상기 소포제는 알킬포스페이트(alkylphosphate) 또는 지방산 설페이트(fatty acid sulphate)인 것을 특징으로 하는 브라운 옥사이드 공정을 통한 폴리이미드면의 접착력 향상 방법.

**【청구항 15】**

제 10항에 있어서,



상기 침전물 방지제는 N-메틸-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈, 2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸 아세트아미드, 테트라하이드로 퓨란, 아세트 니트릴, 디옥산, 알콜 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 브라운 옥사이드 공정을 통한 폴리이미드면의 접착력 향상 방법.